Stanford University Library
NOV
16
1904

Ueber Para-Chlorphenylacethydrazid

und das

Para-Chlorbenzylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Wilhelm Krauth

aus Frankfurt a. M.

Heidelberg.

Buchdruckerei von Karl Rössler.

1904.

Vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Th. Curtius ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet Herrn Geheimrat Prof. Dr. Curtius für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse, sowie für das mir bewiesene Wohlwollen meinen tiefgefühlten Dank zu sagen.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1891 fand Curtius, dass die Säureazide beim Kochen mit Alkohol in Urethane und bei der gleichen Behandlung mit Wasser in Harnstoffe übergehen, die ihrerseits bei der Hydrolyse durch konzentrierte Mineralsäuren primäre Amine liefern.

Hierdurch war ein Weg gefunden, von den meist leicht zugänglichen Säuren, aliphatischer wie aromatischer Natur, durch Ersatz der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe zu primären Aminen zu gelangen.

Keine der bis dahin bekannten Aminsynthesen ist einer solch ausgedehnten Anwendung fähig als diese, welcher Umstand, sowie der glatte Verlauf der Reaktion und die meist sehr guten Ausbeuten, nicht zuletzt aber auch die einwandfreie Konstitution der erhaltenen Amine, die dabei frei von Isomeren, sowie frei von sekundären und tertiären Aminen entstehen, das Verfahren äusserst wertvoll machen.

Der Gang des Verfahrens ist folgender: Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Säureester (auch Säurechlorid, Amid oder Anhydrid) stellt man das betreffende Hydrazid dar.

$$\underset{\text{Ester}}{RCOO \cdot C_2H_5} + N_2H_4H_2O =$$

$$= H_2O + C_2H_5OH + \underset{\text{Hydrazid.}}{RCO \cdot NHNH_2}$$

Bei der Einwirkung salpetriger Säure auf das Hydrazid entsteht das Säureazid:

$$\underset{\text{Hydrazid}}{RCO \cdot NHNH_2} + NOOH = \underset{\text{Azid.}}{RCO \cdot N_3} + 2\,H_2O$$

Kocht man das Azid mit Alkohol, so bildet sich ein Urethan, während beim Kochen mit Wasser ein Harnstoff entsteht.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Azid}}{RCO \cdot N_3} + C_2H_5OH = \underset{\text{Urethan.}}{RNH \cdot COO \cdot C_2H_5} + N_2$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Azid}}{2\,RCO \cdot N_3} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}} + 2\,N_2 + CO_2$$

Das Urethan sowohl als auch der Harnstoff werden bei der Hydrolyse in primäres Amin, Kohlensäure und Alkohol, bezw. primäres Amin und Kohlensäure gespalten.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Urethan}}{RNH \cdot COO \cdot C_2H_5} + H_2O =$$

$$= \underset{\text{Amin.}}{R \cdot NH_2} + C_2H_5OH + CO_2$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Harnstoff}}{CO\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}} + H_2O = 2\,\underset{\text{Amin.}}{R \cdot NH_2} + CO_2.$$

Die Zuverlässigkeit des Verfahrens hat sich an allen gewöhnlichen, ein- und mehrbasischen Säuren, die untersucht wurden, bestätigt.

Polynitrocarbonsäuren der aromatischen Reihe können bei dem Versuch, deren Hydrazid darzustellen, unter Umständen eine partielle Reduktion ihrer Nitrogruppen erleiden, doch ist dabei die relative Stellung der letzteren im Benzolkern von wesentlichem Einfluss. So bildet[1]) die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure in normaler Weise ein Dinitrobenzhydrazid, während die 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure[2]) zur Nitro-Amidobenzoesäure reduziert wird.

Dagegen ist bisher noch nicht beobachtet worden, dass durch Hydrazinhydrat bei der Einwirkung auf eine halogenisierte aromatische Säure Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht worden wäre.

Curtius und Pauli[3]) stellten fest, dass auch bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlorbenzaldehyd bei der Bildung der Chlorbenzaldazine das Chlor nicht in Mitleidenschaft gezogen wird.

Ich unternahm nun auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Curtius die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Para-Chlorphenylessigsäure, bezw. deren Ester zu studieren und, falls auch hier das in den Benzolkern eingetretene Chlor intakt bleibt, das Hydrazid in das Azid überzuführen und aus letzterem Para-Chlorbenzylamin darzustellen und zu untersuchen. Aus dem Folgenden ergibt sich, dass das Chlor der Para-Chlorphenylessigsäure bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf deren Ester nicht angegriffen wird, und dass sich über Azid, Urethan, bezw. Harnstoff das Para-Chlorbenzylamin in der Tat in absoluter Reinheit und in vorzüglicher Ausbeute darstellen lässt.

---

1) Riedel, Dissertation, Heidelberg 1902. „Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3, 5-Dinitrobenzoesäure."

2) Bollenbach, Dissertation, Heidelberg 1902. „Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2, 4-Dinitrobenzoesäureester."

3) Curtius & Pauli, Ber. 34, 849. „Oxydation von symm. sekundären Benzylhydrazinen".

Die Darstellung eines Chlorbenzylamins ist zuerst von Berlin[1]) versucht worden. Berlin liess Para-Chlorbenzylchlorid auf alkoholisches Ammoniak einwirken. Unter heftiger Reaktion erhielt er neben Salmiak ein Gemisch von primären, sekundären und tertiären Chlorbenzylaminen, deren Trennung, soweit eine solche überhaupt möglich, ihm grosse Schwierigkeiten verursachte. Jackson und Field[2]) wiederholten hierauf die Versuche Berlins, wandten jedoch um die Reaktion zu mässigen, wässriges Ammoniak an. Aber auch sie erhielten das Chlorbenzylamin neben sekundärer und tertiärer Base. Der von ihnen als Chlorbenzylamin angesprochene Körper ist, obwohl seine Eigenschaften von dem von Berlin beschriebenen abweichen, noch nicht rein, denn der Siedepunkt desselben sowie die Schmelzpunkte seiner Derivate differieren noch erheblich von den von mir für das reine Chlorbenzylamin und seine Derivate gefundenen, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

	Aus p-Chlorphenylessigsäureazid.		Berlin.		Jackson & Field.	
	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.
Para-Chlorbenzylamin	215	—	—	—	—	—
Chlorhydrat	—	259	—	197	—	239—241
Golddoppelsalz	—	160	—	—	—	—
Platindoppelsalz	—	244	—	—	—	nicht bestimmt
Benzoylverbindung	—	140	—	—	—	—
sog. Carbonat	—	120	—	—	—	114—115

Alle Phasen der Curtius'schen Reaktion verlaufen bei der Para-Chlorphenylessigsäure sehr glatt und mit guten Ausbeuten; ebenso krystallisieren die Körper gut.

1) Annalen 151, 137.
2) Am. chem. Journ. 2, 94.

Reine Para-Chlorphenylessigsäure wurde aus Para-Chlortoluol vom Siedepunkt 160° der chemischen Fabrik „Griesheim-Elektron“ dargestellt.

Durch Kochen des daraus gewonnenen Esters mit Hydrazinhydrat und etwas absolutem Alhohol entstand in vorzüglicher Ausbeute das gut krystallisierende Para-Chlorpenylessigsäurehydrazid $Cl \cdot C_6H_4CH_2CO \cdot NHNH_2$.

$$\underset{\text{Ester}}{Cl \cdot C_6H_4CH_2COOC_2H_5} + N_2H_4 \cdot H_2O =$$

$$= \underset{\text{Hydrazid.}}{Cl \cdot C_6H_4CH_2CO \cdot NHNH_2} + C_2H_5OH + H_2O.$$

Para-Chlorphenylacethydrazid geht bei der Einwirkung von salpetriger Säure glatt in Para-Chlorphenylessigsäureazid $Cl \cdot C_6H_4CH_2CO \cdot N_3$ über.

$$\underset{\text{Hydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CO \cdot NHNH_2} + NOOH =$$

$$= \underset{\text{Azid.}}{ClC_6H_4CH_2CO \cdot N_3} + 2\,H_2O.$$

Das salzsaure p-Chlorphenylacethydrazid

$$ClC_6H_4CH_2CO \cdot NHNH_2 \cdot HCl$$

wird durch Vermischen einer alkoholischen Hydrazidlösung mit alkoholischer Salzsäure und Ausfällen mit Aether krystallin erhalten.

Von dem Hydrazid der Para-Chlorphenylessigsäure wurden, um es als ein primäres zu charakterisieren, Kondensationsprodukte mit Aldehyden und Ketonen dargestellt. So mit Benzaldehyd:

$$\underset{\text{Hydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} =$$

$$= \underset{\text{Benzalhydrazon}}{ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_5} + H_2O$$

mit Salicylaldehyd:

$$\underset{\text{Hydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Salicylaldehyd}}{C_6H_4\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}} =$$

$$= \underset{\text{Oxybenzalhydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_4OH} + H_2O$$

Aceton:

$$\underset{\text{Hydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Aceton}}{CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} =$$

$$= \underset{\text{Acetonhydrazon}}{ClC_6H_4CH_2CONHN : C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} + H_2O$$

und Acetessigester:

$$\underset{\text{Hydrazid}}{ClC_6H_4CH_2CONHNH_2} + \underset{\text{Acetessigester}}{CO\begin{matrix}CH_3\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}} =$$

$$= \underset{\text{Acetessigesterhydrazon}}{ClC_6H_4CH_2CONHN : C\begin{matrix}CH_3\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}} + H_2O.$$

Diese Kondensationsprodukte scheiden sich mehr oder weniger rasch ab, wenn man die Komponenten, Hy-

drazid und Aldehyd, bezw. Keton im molekularen Verhältnis in verdünntem Alkohol löst. Sie krystallisieren alle sehr gut, und lassen sich, mit Ausnahme der Acetonverbindung, die leicht einer Spaltung anheim fällt, leicht umkrystallisieren.

$ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_5$

Benzal-p-chlorphenylacethydrazid

$ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_4OH$

o-Oxybenzal-p-chlorphenylacethydrazid

$$ClC_6H_4CH_2CONHN : C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Aceton-p-chlorphenylacethydrazid

$$ClC_6H_4CH_2CONHN : C\begin{matrix}CH_3\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

Acetessigester-p-chlorphenylacethydrazid

Para-Chlorphenylessigsäurehydrazid geht bei der Einwirkung von Jod unter Abspaltung von Stickstoff und jodwasserstoffsaurem Hydrazin in das symmetrische sekundäre Para-Chlorphenylacetylhydrazin

$ClC_6H_4CH_2CO \cdot NHNH \cdot COCH_2C_6H_4Cl$

sym. secundäres p-Chlorphenylacethydrazid

über.

Das Azid ist bei niederer Temperatur fest, schmilzt aber bereits bei Zimmertemperatur. Beim Kochen mit absolutem Alkohol geht es leicht in das niedrig schmelzende Para-Chlorbenzyl-äthylurethan

$ClC_6H_4CH_2NH \cdot COOC_2H_5$

über.

$$\underset{\text{Azid}}{ClC_6H_4CH_2CO \cdot N_3} + C_2H_5OH =$$

$$= N_2 + \underset{\text{Urethan.}}{ClC_6H_4CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5}.$$

Mit Wasser gekocht, gibt Para-Chlorphenylessigsäureazid den gut krystallisierenden Diparachlorbenzylharnstoff von der Zusammensetzung

$$CO\begin{cases} NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \\ NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \end{cases}$$

$$2\ \underset{\text{Azid}}{ClC_6H_4CH_2CO \cdot N_3} + H_2O =$$

$$= 2\ N_2 + CO_2 + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO\begin{cases} NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \\ NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \end{cases}}$$

Durch Hydrolysieren mit konzentrierter Salzsäure wird aus beiden, dem Urethan sowohl, als auch aus dem Harnstoff, das salzsaure Para-Chlorbenzylamin

$$ClC_6H_4CH_2 \cdot NH_2$$

erhalten.

I. $$\underset{\text{Urethan}}{ClC_6H_4CH_2 \cdot NH \cdot COOC_2H_5} + H_2O + HCl =$$

$$= C_2H_5OH + CO_2 + \underset{\text{Chlorbenzylaminchlorhydrat}}{ClC_6H_4CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl}.$$

II. $$CO\begin{cases} NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \\ NH \cdot CH_2C_6H_4Cl \end{cases} + H_2O + 2\ HCl =$$
Harnstoff

$$= 2\ \underset{\text{Chlorbenzylaminchlorhydrat.}}{ClC_6H_4CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl} + CO_2.$$

Die Hydrolyse des Urethans konnte durch einfaches Kochen mit konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler ausgeführt werden, während zur Spaltung des Harnstoffs Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bis 150° nötig war.

Aus dem salzsauren Para-Chlorbenzylamin lässt sich mittelst überschüssigen Alkalis das freie Para-Chlorbenzylamin abscheiden. Dasselbe besitzt in schwachem Masse den Geruch aliphatischer Amine, ist stark alkalisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an.

Unter einem Druck von 734 mm siedet es bei 215°. Sein Carbonat, das durch Einleiten von Kohlensäure in seine alkoholische oder ätherische Lösung leicht erhalten werden kann, lässt sich umkrystallisieren und schmilzt bei 120°. Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 259°.

Zur weiteren Kenntnis des Para-Chlorbenzylamins wurden noch das Goldchloriddoppelsalz,

$$ClC_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3,$$

Chlorplatinat

$$(ClC_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4,$$

sowie die Benzoylverbindung

$$ClC_6H_4CH_2NH \cdot COC_6H_5$$

als wohlcharakterisierte Körper dargestellt; letztere aus dem Amin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Experimenteller Teil.

Para-Chlorphenylessigsäureäthylester.

$ClC_6H_4CH_2COOC_2H_5$

Dieser Ester wurde aus p-Chlorphenylessigsäure vom Schmelzpunkt 106° nach Angaben von v. Walther und Wetzlich[1]) dargestellt. Er schmilzt entsprechend den Angaben dieser Forscher bei 32°, siedete jedoch unter einem Druck von 749 mm bei 253—254°, während Walther und Wetzlich den Siedepunkt zu 260° angaben. Seine Reinheit wurde durch die Analyse bestätigt.

0,2260 gr gaben mit CuO verbrannt 0,5045 gr CO_2 und 0,1175 gr H_2O.

0,4260 gr gaben nach Carius 0,3050 gr AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2Cl$: (Mol.-Gew. = 198,5)		Gefunden:	
C_{10}	= 60,45 %	C_{10}	= 60,88 %
H_{11}	= 5,54 „	H_{11}	= 5,77 „
Cl	= 17,88 „	Cl	= 17,71 „

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) 61, 195.

Para-Chlorphenylessigsäurehydrazid.

$ClC_6H_4CH_2CONHNH_2$

25 gr Hydrazinhydrat wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit 80 gr p-Chlorphenylessigsäureäthylester versetzt und soviel absoluter Alkohol zugefügt, dass eben eine vollständige Lösung eintrat. Nun wurde das Gemisch auf dem Wasserbad 5 Stunden zu lebhaftem Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Brei feiner weisser Nadeln, die abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurden. Die abgesaugte Mutterlauge wurde nach Zusatz weiterer 10 gr Hydrazinhydrat nochmals einige Stunden gekocht, worauf nach dem Erkalten eine weitere Menge des Hydrazids erhalten wurde. Bei nochmaligem Kochen mit einer neuen Menge Hydrazinhydrat schied sich nichts mehr ab, doch konnte durch Wasserzusatz zu der alkoholischen Mutterlauge noch eine beträchtliche Menge unreinen Hydrazids ausgefällt werden. Die Gesamtausbeute an Hydrazid betrug ca. 80% der berechneten.

p-Chlorphenylessigsäurehydrazid bildet farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, aus welchem es bei langsamem Verdunsten in zollangen Nadeln krystallisiert. In Aether und Benzol löst es sich schwerer. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich; schwer löslich in heissem Wasser, aus welchem es in kleinen Nadeln krystallisiert.

0,2185 gr gaben mit CuO verbrannt 0,4160 gr CO_2 und 0,0975 gr H_2O.

0,1554 gr ergaben 19,20 ccm N bei 6° und 767 mm.

Berechnet für $C_8H_9ON_2Cl$: (Mol.-Gew. = 184,5)	Gefunden:
C_8 = 52,03%	C_8 = 51,95%
H_9 = 4,88 „	H_9 = 4,95 „
N_2 = 15,17 „	N_2 = 15,18 „

Durch konzentrierte Mineralsäuren und Alkalien wird p-Chlorphenylacethydrazid in seine Komponenten gespalten, wie durch die Bildung von Benzaldazin beim Schütteln mit Benzaldehyd leicht nachgewiesen werden kann.

Die Lösung des Hydrazides reduziert ammoniakalische Silberlösung und, beim Erwärmen, auch Fehlingsche Lösung.

Salzsaures Para-Chlorphenylessigsäurehydrazid.

$ClC_6H_4CH_2CONHNH_2 \cdot HCl$

Dieses Salz lässt sich am besten gewinnen durch Lösen von Para-Chlorphenylessigsäurehydrazid in zuvor mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol und nachherigem Ausfällen mit Aether, Absaugen, Auswaschen mit Aether und Trocknen über Kali. Das Salz lässt sich aus viel absolutem Alkohol umkrystallisieren und schiesst dann in langen, dünnen Nädelchen an.

Es löst sich spielend leicht in Wasser und wird beim Kochen mit Wasser, ja schon mit wässrigem Alkohol in seine Komponenten, Hydrazinchlorhydrat und Para-Chlorphenylessigsäure, gespalten.

Die Krystalle beginnen bereits bei 100° sich zu zersetzen und sind gegen 150° unter völliger Zersetzung geschmolzen.

Die Menge der in der Verbindung enthaltenen Salzsäure wurde auf folgende Art bestimmt: Das salzsaure Hydrazid wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter

Salpetersäure angesäuert und mit 1/10 Normalsilberlösung versetzt. Nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumferrisulfatlösung als Indikator, wurde die überschüssige 1/10 Normalsilberlösung mit 1/10 Normal Rhodankaliumlösung zurücktitriert.

0,1328 gr gaben mit CuO verbrannt 17,3 ccm N bei 10° und 750 mm.

0,2880 gr verbrauchten 12,95 ccm 1/10 Normal Silberlösung.

Berechnet für $C_8H_{10}ON_2Cl_2$:	Gefunden:
N_2 = 12,67 %	N_2 = 12,72 %
HCl = 16,51 „	HCl = 16,41 „

Benzal-Parachlorphenylessigsäurehydrazid.

$ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_5$.

5 gr Parachlorphenylessigsäurehydrazid wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit 4 gr Benzaldehyd versetzt. Nach einigem Stehen fiel das Kondensationsprodukt als weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit kaltem verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Die Benzalverbindung wurde auf diese Weise in äusserst feinen, weissen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen erhalten. In Wasser ist der Körper unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton.

0,2880 gr lieferten mit CuO verbrannt 0,6985 gr CO_2 und 0,1250 gr H_2O.

0,2046 gr ergaben 17,35 ccm N bei 7° und 762 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}ON_2Cl$: (Mol.-Gew. = 272,5)		Gefunden:	
C_{15}	= 66,05%	C_{15}	= 66,18%
H_{13}	= 4,77 „	H_{13}	= 4,83 „
N_2	= 10,27 „	N_2	= 10,31 „

Die Benzalverbindung schmilzt bei 164°.

o-Oxybenzal-Parachlorphenylessigsäurehydrazid.

$ClC_6H_4CH_2CONHN : CHC_6H_4OH$

5 gr Parachlorphenylessigsäurehydrazid wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit 4 gr Salicylaldehyd versetzt. Die Abscheidung der Oxybenzalverbindung erfolgt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, fast augenblicklich. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Oxybenzalverbindung so in prachtvollen, einen Stich in's Gelbliche zeigenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 224°. Der Körper löst sich, wenn auch etwas schwerer als die vorige Verbindung, in den gebräuchlichen organischen Solventien, ist aber unlöslich in Wasser.

0,2555 gr lieferten mit CuO verbrannt 0,5830 gr CO_2 und 0,1070 gr H_2O.

0,1939 gr ergaben 15,65 ccm N bei 8° und 762 mm

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$: (Mol.-Gew. = 288,5)		Gefunden:	
C_{15}	= 62,39%	C_{15}	= 62,23%
H_{13}	= 4,50 „	H_{13}	= 4,65 „
N_2	= 9,70 „	N_2	= 9,77 „

Aceton-Parachlorphenylessigsäurehydrazid.

Parachlorphenylessigsäurehydrazid wird in einem Gemisch von verdünntem Alkohol und Aceton gelöst und längere Zeit sich selbst überlassen. Bei geeigneter Verdünnung krystallisiert alsdann das Acetonkondensationsprodukt in prachtvollen, stark glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 143°.

Der Körper kann aus dem Hydrazid durch Erwärmen mit Aceton ohne Alkohol in besserer Ausbeute erhalten werden, doch ist das erstere Verfahren vorzuziehen, da das Kondensationsprodukt sofort in analysenreinem Zustande gewonnen wird, während beim Umkrystallisieren eines unreinen Präparates immer ein mehr oder weniger grosser Teil der Spaltung anheimfällt.

Das Aceton-Parachlorphenylessigsäurehydrazid ist in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton spielend leicht löslich, im Wasser dagegen sehr schwer und unter Zersetzung löslich. Die Zersetzung in Aceton und Hydrazid ist beim Erwärmen mit Wasser eine momentane. Beim Schütteln einer wässrigen Suspension mit Benzaldehyd verdrängt letzterer das Aceton unter Bildung von Benzalparachlorphenylessigsäurehydrazid.

0,2085 gr lieferten mit CuO verbrannt 22,05 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2Cl$:	Gefunden:
(Mol.-Gew. = 224,5)	
$N_2 = 12{,}47\%$	$N_2 = 12{,}49\%$

Acetessigester-Parachlorphenylessigsäurehydrazid.

$$ClC_6H_4CH_2CONHN : C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

Parachlorphenylessigsäurehydrazid und Acetessigester wurden in verdünnt alkoholischer Lösung längere Zeit sich selbst überlassen. Bald beginnt die neue Verbindung sich undeutlich krystallinisch abzuscheiden. Sie wurde abgesaugt, mit kaltem verdünntem Alkohol gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so winzige, farblose Nädelchen, die nach dem Trocknen im Exsikkator eine farblose, krümliche Masse vom Schmelzpunkt 128° darstellen.

Der Körper ist wie der vorige in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, in Wasser dagegen völlig unlöslich.

0,1995 gr lieferten mit CuO verbrannt 16,25 ccm N bei 12° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_3N_2Cl$:	Gefunden:
(Mol.-Gew. = 296,5)	
$N_2 = 9{,}44\,\%$	$N_2 = 9{,}58\,\%$

Symmetrisch-sekundäres Parachlorphenylessigsäurehydrazid.

$$ClC_6H_4CH_2CONHNHCOCH_2C_6H_4Cl$$

5 gr Parachlorphenylessigsäurehydrazid wurden in Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich eine Lösung von 1,5 gr Jod in Alkohol zufliessen gelassen. Die braune Farbe des Jods verschwindet anfangs sofort, späterhin wird die Entfärbung träge und zuletzt bleibt die Jodfärbung bestehen. Sehr

bald beginnen in der Flüssigkeit Krystalle sich auszuscheiden, die sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehren. Während der ganzen Dauer des Versuchs zeigt sich eine schwache Stickstoffentwicklung. Es ist durchaus nötig, einen eventuellen Siedeverzug durch Umschütteln zu vermeiden, da sonst plötzlich unter heftiger Gasentwicklung die Substanz aus dem Siedegefäss herausgeschleudert werden kann. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt wird abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und schliesslich aus viel Alkohol umkrystallisiert. Bei sehr langsamem Erkalten der verdünnten alkoholischen Lösung krystallisiert das sekundäre Hydrazin in sehr feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 255°.

Der Körper ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als das primäre Hydrazid; in Wasser und Aether sogar völlig unlöslich.

Erwärmt man das sekundäre Hydrazid mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und kocht, falls eine vollkommene Lösung nicht eingetreten, noch einige Zeit, so lässt sich aus der abgekühlten Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin abscheiden.

Eine Bildung des sekundären Hydrazids beim Stehen einer wässerigen Lösung des salzsauren primären Hydrazids, wie dies Jordan[1]) beim Phenylpropionylhydrazid beobachtet hatte, scheint hier nicht stattzufinden.

0,2200 gr lieferten mit CuO verbrannt 0,4590 gr CO_2 und 0,0840 gr H_2O.

0,1317 gr ergaben 9,40 ccm N bei 10° und 750 mm.

---

1) Jordan: Dissertation, Heidelberg 1899. „Ueber das Hydrazid und Azid der Phenylpropionsäure."

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$: (Mol.-Gew. = 337)		Gefunden:	
C_{16}	= 56,97 %	C_{16}	= 56,90 %
H_{14}	= 4,16 „	H_{14}	= 4,24 „
N_2	= 8,31 „	N_2	= 8,43 „

Parachlorphenylessigsäureazid.

$ClC_6H_4CH_2CON_3$

10 gr Parachlorphenylessigsäurehydrazid wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (7,2 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,124 und 25 ccm Wasser) gelöst, die Lösung mit Aether überschichtet, und aus einem Tropftrichter, dessen Röhre in der wässerigen Schicht unterhalb des Aethers mündete, eine Lösung von 3,8 gr Natriumnitrit unter Eiskühlung zufliessen gelassen. Es schieden sich dicke Flocken aus, welche beim Umschwenken von dem Aether aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, erst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether in der Kälte durch einen trockenen Luftstrom abgeblasen. Das Azid bleibt anfangs in fester Form zurück, verflüssigt sich jedoch schon bei Zimmertemperatur. Parachlorphenylacetazid besitzt einen schwach stechenden Geruch und verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, schwach mit rötlicher russender Flamme. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers wurde nicht ausgeführt. Dass es die erwartete Konstitution besitzt, ergibt sich aus seiner Umwandlung in Parachlorbenzyl-äthylurethan und Di-parachlorbenzylharnstoff beim Erwärmen mit Alkohol bezw. Wasser.

Für die Gewinnung der Umwandlungsprodukte, des Urethans, sowie des Harnstoffs, wurde in der Weise

verfahren, dass p-Chlorphenylacethydrazid in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst, unter guter Kühlung mit der erforderlichen Menge Nitrit versetzt, und das ausgeschiedene Azid rasch abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wurde. Das möglichst scharf abgesaugte Azid wurde unmittelbar in ca. 85%igem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung 8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekocht. Hierdurch wurde ein Teil des Azids in das Urethan, der grössere Teil jedoch in den Harnstoff übergeführt. Nach dem Erkalten konnte der in Alkohol sehr schwer lösliche Harnstoff abgesaugt werden, während nach Abdestillieren des Alkohols aus dem Filtrat das Urethan zurückblieb. Letzteres war anfangs ölig, erstarrte jedoch beim Abkühlen und Reiben sehr rasch krystallinisch.

Parachlorbenzyl-äthylurethan. (Parachlorbenzyl-carbaminsäureäthylester).

$ClC_6H_4CH_2NHCOOC_2H_5$

Das bei dem oben angeführten Verfahren erhaltene Urethan enthält noch geringe Beimengungen von Harnstoff, von denen es durch öfteres Umkrystallisieren aus Ligroin befreit werden kann.

Das reine Urethan bildet feine Blättchen vom Schmelzpunkt 62° und ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser nahezu unlöslich.

0,3025 gr gaben mit CuO verbrannt 0,6235 gr CO_2 und 0,1525 gr H_2O.

0,1442 gr lieferten 8,10 ccm N bei 14,5° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2NCl$: (Mol.-Gew. = 213,5)	Gefunden:
C_{10} = 56,21 %	C_{10} = 56,21 %
H_{12} = 5,62 „	H_{12} = 5,60 „
N = 6,56 „	N = 6,47 „

Symmetrischer Di-Parachlorbenzylharnstoff.

$$CO(NHCH_2C_6H_4Cl)_2$$

Der nach dem vorbeschriebenen Verfahren aus dem Azid mit 85-prozentigem Alkohol erhaltene Harnstoff wurde aus viel heissem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Man erhält ihn dann in Form kleiner, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Er ist nicht sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

0,2060 gr gaben mit CuO verbrannt 0,4385 gr CO_2 und 0,0895 gr H_2O.

0,1422 gr gaben 10,9 ccm N bei 8° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2$: (Mol.-Gew. = 309)	Gefunden:
C_{15} = 58,25 %	C_{15} = 58,01 %
H_{14} = 4,53 „	H_{14} = 4,83 „
N_2 = 9,06 „	N_2 = 9,13 „

Salzsaures Parachlorbenzylamin.

$$ClC_6H_4CH_2NH_2 \cdot HCl$$

Die Darstellung des Parachlorbenzylaminchlorhydrates gelang sowohl aus Parachlorbenzyläthylurethan als auch aus dem Di-Parachlorbenzylharnstoff.

I. 12gr Urethan wurden mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Das bei der Hydrolyse entweichende Gas konnte durch die Trübung, die es in Barytwasser hervorrief, als Kohlensäure identifiziert werden. Erst nach 10-stündigem Kochen war alles gelöst. Die Lösung wurde alsdann in offener Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

II. Da die Spaltung der Harnstoffe im allgemeinen weit schwieriger erfolgt, als diejenige der Urethane, so habe ich gar nicht erst versucht, diese Spaltung wie beim Urethan durch Kochen am Rückflusskühler vorzunehmen, sondern habe sogleich zweimal je 13gr Harnstoff mit je 50ccm konzentrierter Salzsäure im Volhardschen Bombenrohr 12 Stunden lang auf 150° erhitzt. Bei dem Oeffnen der Röhren zeigte sich sehr starker Druck; der Röhreninhalt stellte eine klare, etwas gelblich gefärbte Lösung dar. Die Lösung wurde wieder in offener Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeuten sind auch hier nahezu quantitative.

Wenngleich die Hydrolyse des Urethans bequemer erfolgt als die des Harnstoffs, so lässt sich andererseits der Harnstoff leichter aus dem Azid gewinnen, sodass beide Methoden zur Gewinnung des Parachlorbenzylaminchlorhydrates gleich wertvoll sind.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen, zollangen, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 259°. Es ist spielend leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

0,2855gr gaben mit CuO verbrannt 0,490gr CO_2 und 0,1300gr H_2O.

0,1885gr gaben 12,85ccm N bei 11° und 738mm.

Berechnet für $C_7H_9NCl_2$:	Gefunden:
(Mol.-Gew. = 178)	
C_7 = 47,19 %	C_7 = 47,19 %
H_9 = 5,06 „	H_9 = 5,08 „
N = 7,86 „	N = 7,89 „

Die Salzsäure wurde wie beim Parachlorphenylessigsäurehydrazidchlorhydrat mit 1/10 Normal Silbernitratlösung und Zurücktitrieren mit 1/10 Normal Rhodankaliumlösung bestimmt.

0,2565 gr Chlorhydrat verbrauchten 14,35 ccm 1/10 Normal Silberlösung.

Berechnet für $C_7H_9NCl_2$	Gefunden:
(Mol.-Gew. = 178)	
HCl = 20,51 %	HCl = 20,42 %.

p-Chlorbenzylamin.

$ClC_6H_4CH_2NH_2$

Zur Isolierung des freien Parachlorbenzylamins überschichtet man zweckmässig die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Aether und schüttelt mit einem grossen Ueberschuss Kalilauge. Nach einigem Stehen hebt man den Aether ab, zieht die wässrige Lösung noch einige Male mit Aether aus, trocknet mit festem Aetzkali, verjagt den Aether und fraktioniert. Unter 734 mm Druck destillierte fast die ganze Menge bei 215°.

Die freie Base zeigt in schwachem Masse den Geruch aliphatischer Amine, löst sich beträchtlich in Wasser, leicht und vollständig in Alkohol und Aether. An der Luft zieht sie begierig Kohlensäure an, unter Bildung eines Karbonates, das sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisieren lässt und bei 120° schmilzt.

Es sei hier nochmals auf die schon im theoretischen Teil hervorgehobenen Verschiedenheiten zwischen den von mir ermittelten physikalischen Daten des Parachlorbenzylamins und seiner Derivate und denjenigen von Jackson und Field[1]) einerseits, sowie Berlin[2]) anderseits hingewiesen.

Goldchloriddoppelsalz des Parachlorbenzylaminchlorhydrats.

$$ClC_6H_4CH_2NH_2HCl \cdot AuCl_3$$

Eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Parachlorbenzylamin wird mit Goldchloridlösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich prachtvolle, goldglänzende Blättchen aus. Durch Absaugen und zweimaliges Umkrystallisieren werden dieselben rein erhalten. Der Körper schmilzt bei 160° und löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol.

0,2665 gr hinterliessen geglüht 0,1090 gr Au.

Berechnet für $C_7H_9NCl_5Au$:	Gefunden:
(Mol.-Gew. = 479,5)	
Au = 40,91 %	Au = 40,98 %.

Chloroplatinat des Parachlorbenzylamins.

$$(ClC_6H_4CH_2NH_3)_2PtCl_6$$

Dasselbe entsteht beim Versetzen einer konzentrierten wässrigen Chlorbenzylaminchlorhydratlösung

1) Am. chem. Journ. 2, 94.
2) Annalen, 151, 137.

mit Platinchlorid als blassgelber, pulveriger Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser blassgelbe, winzige Blättchen vom Schmelzpunkt 244° bildet. Sie lösen sich in heissem Wasser und Alkohol. In kaltem Wasser und Alkohol sind sie nahezu unlöslich.

0,2245 gr gaben geglüht 0,0632 gr Pt.

Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2Cl_8Pt$: (Mol.-Gew. = 693)	Gefunden:
Pt = 28,13%	Pt = 28,16%

Benzoyl-Parachlorbenzylamin. (Parachlorbenzyl-Benzamid.)

$ClC_6H_4CH_2NHCOC_6H_5$

Dieser Körper scheidet sich beim kurzen Schütteln einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Parachlorbenzylaminlösung mit Benzoylchlorid aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Alkohol bildet er farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°. Die Benzoylverbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in allen organischen Solventien.

0,2220 gr gaben mit CuO verbrannt 0,5560 gr CO_2 und 0,0975 gr H_2O.

0,1760 gr lieferten mit CuO verbrannt 8,75 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}ONCl$: (Mol.-Gew. = 245,5)	Gefunden:
C_{14} = 68,43%	C_{14} = 68,31%
H_{12} = 4,88 „	H_{12} = 4,88 „
N = 5,70 „	N = 5,77 „

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Krauth, wurde geboren am 4. November 1863 als Sohn des Wagenfabrikanten Jakob Krauth und dessen Ehefrau Dorothea, geb. Serth. Ich bin evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehöriger. Von Oktober 1870 bis Ostern 1877 besuchte ich die höhere Bürgerschule und von Ostern 1877 bis Herbst 1880 die Klingerschule (Oberrealschule) zu Frankfurt a./M., welch letzterer ich bis zur Oberprima angehörte.

Meine Studien absolvierte ich von Herbst 1880 bis Herbst 1882 auf der technischen Hochschule zu Darmstadt und von Sommer 1883 bis Herbst 1884 auf der Universität zu Heidelberg. Ich ging hierauf in die Praxis über, in welcher ich, mit Ausnahme meiner einjährig-freiwilligen Dienstzeit (1886—1887) 18 Jahre tätig war. Im Jahre 1902 nach Heidelberg zurückgekehrt, setzte ich meine Studien von Ostern 1902 bis heute an der hiesigen Universität fort, woselbst ich auch meine Doktorarbeit anfertigte.

Meine Lehrer waren in Darmstadt: Dippel, Herwig, Ihle, Nell, Städel, Thiel.

In Heidelberg: Bernthsen, Bunsen, Curtius, Kopp, Pfitzer, Quincke.

Allen diesen meinen hochgeehrten Lehrern sage ich meinen herzlichsten Dank.